

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-292303

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 F 2/20

識別記号

MBK

庁内整理番号

7107-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)12月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 多孔質粒子の製造方法

⑯ 特 願 平2-93012

⑰ 出 願 平2(1990)4月10日

⑱ 発 明 者 寺 内 賢 一 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイント株式会社東京事業所内

⑲ 出 願 人 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 津 国 肇 外1名

## 明 細 書

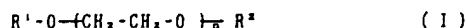
## 1. 発明の名称

多孔質粒子の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 下記成分(A)、(B)及び(C)を下記(D)の非活性有機溶媒に溶解した混合溶液を、下記(E)の分散安定剤を含有する水に分散させて、該成分(A)、(B)及び(C)を懸濁重合させることを特徴とする多孔質粒子の製造方法。

(A) 次式(I) :



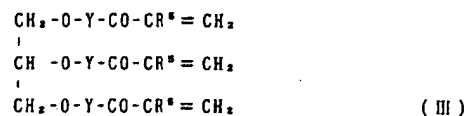
[式(I)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ $CH_2=CR^3-X$ ( $R^3$ は、水素原子又はメチル基を表わし、 $X$ は、 $-CO-$ 、 $-CO-NH-CO-$ 又は $-CO-O-CH_2-CH_2-NH-CO-$ を表わす)を表わし、 $n$ は、14~45の整数を表わす]で示される両末端に重合性二重結合を有するポリオキシエチレン化合物。

(B) 次式(II) :



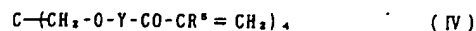
[式(II)中、 $R^4$ は、水酸基、メチル基又は $-O-CO-CR^5=CH_2$ を表わし、 $R^5$ は、水素原子又はメチル基を表わす]で示される多官能性架橋剤。

次式(III) :



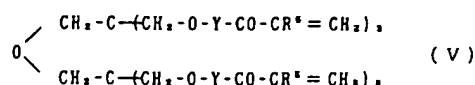
[式(III)中、 $R^6$ は、前記と同じであり、 $Y$ は、 $-(CH_2-CH_2-O)_m-$ を表わし、 $m$ は、1~4の整数を表わす]で示される多官能性架橋剤。

次式(IV) :



[式(IV)中、 $Y$ 及び $R^7$ は、前記と同じ]で示される多官能性架橋剤及び/又は

次式(V) :



〔式(V)中、Y及びR<sup>\*</sup>は、前記と同じ〕で示される多官能性架橋剤。

(C) 次式(VI)：



〔式(VI)中、R<sup>\*</sup>は、水素原子又はメチル基を表わし、R<sup>\*</sup>は、ヒドロキシ低級アルコキシ基又は-N(R<sup>\*</sup>)(R<sup>\*</sup>)を表わし、R<sup>\*</sup>及びR<sup>\*</sup>は、それぞれ水素原子又は低級アルキル基を表わす〕で示される(メタ)アクリル酸誘導体。

(D) 上記成分(A)～(C)のいずれも溶解するが、重合生成物を溶解しない非活性有機溶媒。

(E) けん化度60～80モル%、重合度500～2000のポリビニルアルコール又はセルロースの水酸基の一部もしくは全部が、炭素数1～4のアルコキシ基又はヒドロキシアルコキシ基で置換された水溶性セルロースエーテル。

### 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、例えば、医薬品、食品等に用いられる糖、蛋白質、酵素等の生理活性物質の分離精製

り、水溶性単量体が水溶液中に溶解するのを防止するとともに、生成した粒子にイオン電荷を付与して、粒子が凝集するのを防止する方法等が知られている。

しかしながら、前記①の方法では、配合設計に使用する材料がスチレン、n-ブチル(メタ)アクリレート等に限定されるという欠点があるとともに、得られた粒子が疎水性を示すので、蛋白質の精製分離に使用するとき、蛋白質が非特異的に吸着するという欠点があり、また、前記②の方法では、得られた粒子に残存する無機塩類を洗浄除去するのに時間を要するという欠点があった。

さらに、このような従来の水中懸濁重合法では、得られた粒子の物性やその表面状態にバラツキが大きく、一定の品質を維持することができないという欠点があった。

また、水中分散系の水を有機溶媒に代えた、いわゆる油中水滴型の重合系で粒子を形成する方法が知られているが、この方法では、得られた粒子を多孔質にするために用いる溶媒(空隙構成要

に使用できる多孔質粒子の製造方法に関し、さらに詳しくは、耐圧性に優れた完全多孔質の親水性球状粒子であり、しかも表面官能基を導入することにより種々の機能性物質を固定化できる多孔質粒子を、粒径3.0～1000μmの範囲で任意に調製できる製造方法に関する。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕

樹脂微小粒子を製造する方法としては、水溶性単量体を含む重合用組成物を水中分散系で懸濁重合する方法が知られている。このような懸濁重合法を利用する方法では、水溶性単量体が水媒体中に溶解するので、重合生成物がゲル化したり、また重合生成物が凝集したりして、真球状の粒子が得難いという欠点があった。

そこで、そのような欠点を解消するために、

①水中分散系に水溶性単量体とともに疎水性物質を添加して、重合生成物の水媒体に対する親和性を低下させる方法、

②ポリビニルアルコール水溶液中にリン酸ナトリウム等の無機塩類を高濃度で溶解させることによ

素)や形成した粒子が凝集するのを抑制するために用いる分散安定剤として利用できるものが少ないという欠点があるとともに、粒子の製造工程で有機溶媒を大量に使用するので、工程の安全衛生管理面で幾多の制約を受けるという欠点があった。

本発明の目的は、耐圧性に優れた完全多孔質の親水性真球粒子を、その物性や表面状態にバラツキがなく一定の品質で得ることができ、しかも煩雑な洗浄工程を伴うことなく安全衛生管理が容易な多孔質粒子の製造方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の多孔質粒子の製造方法は、下記成分(A)、(B)及び(C)を下記(D)の非活性有機溶媒に溶解した混合溶液を、下記(E)の分散安定剤を含有する水に分散させて、該成分(A)、(B)及び(C)を懸濁重合させることを特徴とする。

(A) 次式(I)：



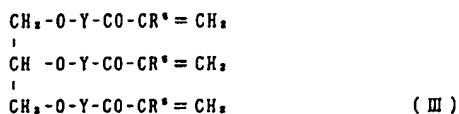
〔式(I)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ $CH_2=CR^3-X$ ( $R^3$ は、水素原子又はメチル基を表わし、 $X$ は、 $-CO-$ 、 $-CO-NH-CO-$ 又は $-CO-O-CH_2-CH_2-NH-CO-$ を表わす)を表わし、 $n$ は、14~45の整数を表わす〕で示される両末端に重合性二重結合を有するポリオキシエチレン化合物。

(B) 次式(II)：



〔式(II)中、 $R^4$ は、水酸基、メチル基又は $-O-CO-CR^5=CH_2$ を表わし、 $R^5$ は、水素原子又はメチル基を表わす〕で示される多官能性架橋剤。

次式(III)：



〔式(III)中、 $R^6$ は、前記と同じであり、 $Y$ は、 $-(CH_2-CH_2-O)_m-$ を表わし、 $m$ は、1~4の整数を表わす〕で示される多官能性架橋剤。

500~2000のポリビニルアルコール又はセルロースの水酸基の一部もしくは全部が、炭素数1~4のアルコキシ基又はヒドロキシアルコキシ基で置換された水溶性セルロースエーテル。

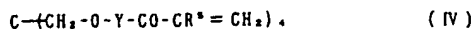
以下、本発明を詳細に説明する。

成分(A)

本発明に用いる前記式(I)で示されるポリオキシエチレン化合物は、両末端に重合性二重結合を有し、そのエチレンオキシ基の連鎖数(式(I)中、 $n$ で表わす)は、14~45である。なお、エチレンオキシ基の連鎖数が、14未満の場合又は45を超える場合には、得られた多孔性粒子は、例えば蛋白質の分離精製に用いたときに、蛋白質がその多孔性粒子に吸着するので好ましくない。

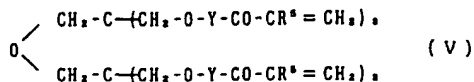
本発明に用いるポリオキシエチレン化合物としては、例えば、ポリオキシエチレンジアクリレート、ポリオキシエチレンジメタクリレート、ポリオキシエチレンジメタクリロイルカルバメート、ポリオキシエチレンジメタクリロイルオキシエチ

次式(IV)：



〔式(IV)中、 $Y$ 及び $R^7$ は、前記と同じ〕で示される多官能性架橋剤及び/又は

次式(V)：



〔式(V)中、 $Y$ 及び $R^8$ は、前記と同じ〕で示される多官能性架橋剤。

(C) 次式(VI)：



〔式(VI)中、 $R^9$ は、水素原子又はメチル基を表わし、 $R^{10}$ は、ヒドロキシ低級アルコキシ基又は $-N(R^9)(R^9)$ を表わし、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、それぞれ水素原子又は低級アルキル基を表わす〕で示される(メタ)アクリル酸誘導体。

(D) 上記成分(A)~(C)のいずれも溶解するが、重合生成物を溶解しない非活性有機溶媒。

(E) けん化度60~80モル%、重合度

ルカルバメート等を挙げることができる。

成分(B)

本発明に用いる前記式(II)~(V)で示される多官能性架橋剤としては、例えば、1, 1, 1-トリメチルプロパントリメタクリレート、1, 1, 1-トリメチルプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンtriaクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ポリオキシエチレンジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ポリオキシエチレングリセロールエーテルtriaクリレート、ポリオキシエチレンジペンタエリスリトールエーテルテトラアクリレート等を挙げることができる。中でも好ましいのは、ポリオキシエチレン部分を有するポリオキシエチレンジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ポリオキシエチレングリセロールエーテルtriaクリレート及びポリオキシエチレンジペンタエリスリトールエーテルテトラアクリレート並びにジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

である。

これらの多官能性架橋剤は、多孔質粒子の架橋密度を高め、その機械的強度を向上させる。

#### 成分(C)

本発明に用いる前記式(VI)で示される(メタ)アクリル酸誘導体としては、2,3-ジヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、(メタ)アクリルアミド、メチル(又はエチル)アクリルアミド、ジメチル(又はエチル)アクリルアミド等を挙げることができる。

前記成分(A)、(B)及び(C)の配合比は、成分(A)及び(C)の含量に対する成分(B)の比 $[100 \times B / (A + C)]$ が20~100重量%、好ましくは、30~50重量%であり、成分(A)及び(B)の含量に対する成分(C)の比 $[100 \times C / (A + B)]$ が70~150重量%、好ましくは、90~120重量%である。なお、 $[100 \times B / (A + C)]$ が20重量%未満のときには、得られた多孔質粒子

の機械的強度が低下する場合があります、100重量%を超えるときには、得られた多孔質粒子の疎水性が高まり、多孔質粒子を蛋白質の精製分離に使用するとき、蛋白質が非特異的に吸着する場合がある。また、 $[100 \times C / (A + B)]$ が70重量%未満のときには、多孔質粒子に対する官能基導入量が不十分となり、機能性物質の固定化が困難になる場合があります、150重量%を超えるときには、得られた多孔質粒子の機械的強度が低下する場合があります。

#### 成分(D)

本発明に用いる非活性有機溶媒としては、前記成分(A)~(C)のいずれも溶解するが、成分(A)、(B)及び(C)の重合生成物を溶解しない非活性有機溶媒であれば特に制限はなく、例えば、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン等を挙げることができる。中でも好ましいのは、クロロベンゼンである。なお、これらの非活性有機溶媒は、単独または2

種以上を任意に組み合わせて用いることができる。

非活性有機溶媒の使用量は、全固形分100重量部に対して、50~700重量部、好ましくは、100~450重量部である。なお、使用量が、50重量部未満のときには、得られた多孔質粒子の細孔容積量が小さくなり、十分な分離性能を有する多孔質粒子が得られない場合があり、700重量部を超えるときには、得られた多孔質粒子の機械的強度が低下し、かかる多孔質粒子をカラム充填材として用いた場合には、移動相の流速を高速化できない場合がある。

#### 成分(E)

本発明において分散安定剤として用いるポリビニルアルコール(以下、PVAという)は、けん化度が60~80モル%、好ましくは、65~77モル%である。

本発明にいう「けん化度」とは、JIS K 6726、4(2)に準拠して測定した値をいう。なお、このけん化度が60モル%未満のとき

には、PVAが、水に対して難溶性を示すので、均一に透明な水溶液を得ることができず、真球状の粒子を得ることができない。また、80モル%を超える場合には、PVAの親水性が高まるので、水溶性単量体とともに水和相を形成し、その結果、その水和物が、得られた多孔質粒子の表面を被覆するので、完全な多孔質粒子を得ることができない。

また、発明に用いるPVAは、重合度が500~2000である。なお、重合度が500未満のときには、形成した多孔質粒子の分散性が悪くなり、2000を超えるときには、水に対するPVAの溶解性が低下するので、均一で透明な水溶液が得られ難くなる。

本発明において分散安定剤として用いる水溶性セルロースエーテルは、セルロースの水酸基の一部又は全部がエーテル化されたものであって、炭素数1~4、好ましくは、炭素数1~2のアルコキシ基又はヒドロキシアルコキシ基で水酸基が置換された水溶性セルロースエーテルである。中で

も好ましいのは、置換度が、1.3～2の水溶性セルロースエーテルである。

分散安定剤の使用量は、全固形分100重量部に対して、1～10重量部、好ましくは、2～7重量部である。

#### 懸濁重合

本発明の多孔質粒子の製造方法は、所定配合比の成分(A)、(B)及び(C)を、所定量の成分(D)の非活性有機溶媒に溶解した混合溶液を、所定量の成分(E)の分散安定剤を含有する水に分散させた、いわゆる水中油型分散系で、該成分(A)、(B)及び(C)を懸濁重合させる。

成分(A)、(B)及び(C)を成分(D)に溶解した混合溶液と水との配合比は、水100重量部に対して、混合溶液が、10～40重量部である。

懸濁重合に用いる重合開始剤としては、特に制限はなく、公知の有機過酸化物、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を用いることができ、例え

ば、過酸化ベンゾイル、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等を挙げることができる。

重合開始剤の使用量は、全固形分100重量部に対して、0.1～5重量部である。

懸濁重合条件としては、水中油滴型重合である限り、特に制限はないが、重合温度は、60～100℃が好ましく、重合時間は、2～8時間が好ましい。

このようにして得られる多孔性粒子の表面粗度係数〔(Roughness Factor)=BET比表面積/剛体表面積〕(以下、RF値という)は、20以上であり、平均細孔半径は、50～500Åである。

#### 〔実施例〕

##### (実施例1)

下記組成の均一混合溶液を、けん化度77モル%、重合度500のPVA2.25gを脱イオン水682gに溶解した液に加え、TKホモミク

サー(攪拌部:ホモミクサーHV-M型)を用いて、回転数3000rpmで10分間、微粒化処理した。

#### 混合溶液組成

ポリオキシエチレンジメタクリレート  
(ポリオキシエチレン連鎖数23)・・・15g  
ジベンタエリスリトールヘキサ  
アクリレート・・・15g  
2,3-ジヒドロキシ  
プロピルメタクリレート・・・30g  
クロロベンゼン・・・90g  
過酸化ベンゾイル・・・1.8g

次に、微粒化処理した液を1ℓ円筒型セパラブルフラスコに入れて緩やかに攪拌しながら、82℃で5時間加熱して懸濁重合させた。反応液中に生成した共重合体粒子の平均粒径は、11.3μmであった。

得られた共重合体粒子を、アセトンで洗浄し、次いでメタノールで十分に洗浄してから、脱イオン水でさらに洗浄した。

得られた共重合体粒子は、水酸基量が、3.6mmol/gであり、平均細孔半径が、87Åであり、RF値が、27.6であった。

得られた共重合体粒子を走査型電子顕微鏡(以下、SEMという)で観察したところ、第1図に示すように、粒子表面は完全多孔質であり、被膜形成は全く認められなかった。

##### (実施例2)

けん化度62モル%、重合度590のPVAを用いたほかは、実施例1と同様にして懸濁重合し、共重合体粒子を得た。

得られた共重合体粒子は、平均粒径が、12.1μmであり、水酸基量が、3.3mmol/gであり、平均細孔半径が、78Åであり、RF値が、23.3であった。

得られた共重合体粒子をSEMで観察したところ、粒子表面は完全多孔質であり、被膜形成は全く認められなかった。

##### (実施例3)

下記組成の均一混合溶液を用いたほかは、実施

例1と同様にして懸濁重合し、共重合体粒子を得た。

#### 混合溶液組成

ポリオキシエチレンジメタクリレート  
(ポリオキシエチレン連鎖数23)・・・15g  
ジペンタエリスリトールヘキサ  
アクリレート・・・25g  
2,3-ジヒドロキシ  
プロピルメタクリレート・・・30g  
クロロベンゼン・・・105g  
過酸化ベンゾイル・・・2.1g

得られた共重合体粒子は、平均粒径が、  
12.7 $\mu$ mであり、平均細孔半径が、127 $\text{\AA}$   
であり、RF値が、62.5であった。

得られた共重合体粒子をSEMで観察したところ、粒子表面は完全多孔質であり、被膜形成は全く認められなかった。

#### (実施例4)

下記組成の均一混合溶液を用いたほかは、実施例1と同様にして懸濁重合し、共重合体粒子を得

gを用いたほかは実施例1と同様にして懸濁重合し、共重合体粒子を得た。

得られた共重合体粒子は、平均粒径が、  
21.1 $\mu$ mであり、水酸基量が、2.9  
mmol/gであり、平均細孔半径が、75 $\text{\AA}$   
であり、RF値が、32.3であった。

得られた共重合体粒子をSEMで観察したところ、粒子表面は完全多孔質であり、被膜形成は全く認められなかった。

#### (実施例6)

PVAに代えて、メトキシ基置換の水溶性セルロースエーテル〔メトローズ SW-100 (信越化学工業製)〕2.25gを用いたほかは実施例1と同様にして懸濁重合し、共重合体粒子を得た。

得られた共重合体粒子は、平均粒径が、  
28.2 $\mu$ mであり、平均細孔半径が、70 $\text{\AA}$   
であり、RF値が、33.2であった。

得られた共重合体粒子をSEMで観察したところ、粒子表面は完全多孔質であり、被膜形成は全く認められなかった。

た。

#### 混合溶液組成

ポリオキシエチレンジメタクリレート  
(ポリオキシエチレン連鎖数23)・・・15g  
テトラメチロールメタンテトラ  
アクリレート・・・15g  
2,3-ジヒドロキシ  
プロピルメタクリレート・・・30g  
クロロベンゼン・・・90g  
過酸化ベンゾイル・・・1.8g

得られた共重合体粒子は、平均粒径が、  
12.5 $\mu$ mであり、平均細孔半径が、92 $\text{\AA}$   
であり、RF値が、20.7であった。

得られた共重合体粒子をSEMで観察したところ、粒子表面は完全多孔質であり、被膜形成は全く認められなかった。

#### (実施例5)

PVAに代えて、メトキシ基及びヒドロキシエトキシ基置換の水溶性セルロースエーテル〔メトローズ 65SH-50 (信越化学工業製)〕2.25

#### (実施例7)

実施例1で用いた混合溶液組成のうちの2,3-ジヒドロキシプロピルメタクリレートに代えて、ジメチルアクリルアミド30gを用いたほかは、実施例1と同様にして懸濁重合し、共重合体粒子を得た。

得られた共重合体粒子は、平均粒径が、  
13.6 $\mu$ mであり、平均細孔半径が、115 $\text{\AA}$   
であり、RF値が、26.0であった。

得られた共重合体粒子をSEMで観察したところ、粒子表面は完全多孔質であり、被膜形成は全く認められなかった。

#### (比較例1)

実施例1と同様の組成の均一混合溶液を、けん化度89モル%、重合度500のPVA2.25g及び硫酸ナトリウム10.2gを脱イオン水682gに溶解した液に加え、実施例1と同様にして懸濁重合し、共重合体粒子を形成させた。

このように無機塩類を併用して得られた共重合体粒子は、平均粒径が、12.6 $\mu$ mであり、水

酸基量が、3.2 mmolであり、平均細孔半径が、242 Åであり、RF値が、2.8であった。

得られた共重合体粒子をSEMで観察したところ、第2図に示すように、粒子表面に薄い被膜が認められた。

#### (比較例2)

実施例1で用いたPVAに代えて、けん化度89モル%、重合度500のPVA2.25gを用いたほかは実施例1と同様にして懸濁重合し、共重合体粒子を得た。

得られた共重合体粒子は、平均粒径が、12.9 μmであり、水酸基量が、3.3 mmolであり、平均細孔半径が、150 Åであり、RF値が、1.7であった。

得られた共重合体粒子をSEMで観察したところ、粒子表面に薄い被膜が認められた。

#### (実施例8)

実施例1と同一の条件で、5回別個に共重合体粒子を製造し、得られたそれぞれの共重合体粒子

について、RF値を求め、その平均値及び変動係数を算出した。

その結果を第1表に示す。

#### (比較例3)

比較例1と同一の条件で、5回別個に共重合体粒子を製造し、得られたそれぞれの共重合体粒子について、RF値を求め、その平均値及び変動係数を算出した。

その結果を第2表に示す。

第1表

ロット	RF値
1	24.8
2	26.6
3	24.4
4	23.0
5	24.9

平均値 : 24.7  
変動係数 : 4.7%

第2表

ロット	RF値
1	7.96
2	1.88
3	1.67
4	1.84
5	6.10

平均値 : 3.89  
変動係数 : 67.6%

#### (評価)

実施例1～8では、いずれもRF値が、20以上であり、比較例1～3で得られた粒子に比べて多孔性に富んだ粒子であることを示している。

また、実施例8及び比較例3に示すRF値の変動係数からも明らかなように、実施例で得られた粒子は、ロット間でのその表面状態のバラツキがきわめて小さかった。

さらに、分散安定剤として、完全けん化PVA(けん化度:98～99モル%)や市販品である部分けん化PVA(けん化度:81～98モル%)のような、けん化度が80モル%を超えるPVAを用いた場合には(比較例1～3)、得られた粒子のほぼ全表面に皮膜が形成されており、粒子の多孔質構造がその皮膜によって隠蔽されていた。またその粒子表面には、重合時の衝突によって生じたと思われる皮膜欠損が部分的に認められ、その欠損部から、多孔性の内部構造が露出していた(第2図参照)。

これに対し、けん化度が60～80モル%であ

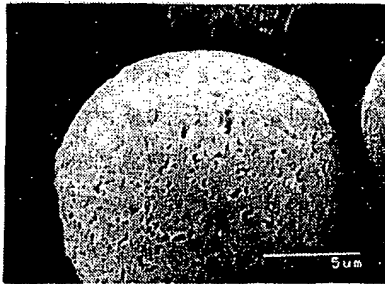
り、重合度が、500～2000のPVA又はグルコース環単位中の水素基価が、炭素数1～4のアルコキシル基で置換されている水溶性セルロースエーテルを分散安定剤として用いた場合には(実施例1～8)、皮膜の形成は、全く認められず、粒子のほぼ全表面にわたって多数の細孔が認められた(第1図参照)。

#### [発明の効果]

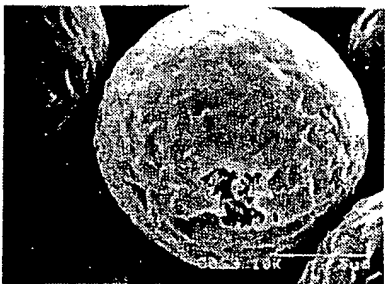
本発明の多孔質粒子の製造方法によると、以下の効果を奏する。

- (1) 懸濁重合液中に生成した共重合体粒子の凝集を抑制することができるので、親水性真球粒子を得ることができる。
- (2) 生成した共重合体粒子の表面が皮膜に被覆されることがないので、完全多孔質の粒子を得ることができ、しかも粒子の物性や表面状態のバラツキを小さくすることができるので、安定した品質の粒子を得ることができる。
- (3) 高濃度の無機塩類や大量の有機溶媒を用いることもなく粒子を製造することができるので、粒

図面の浄書(内容に変更なし)



第1図



第2図

子の製造工程を簡単にし、また製造工程の安全衛生管理を容易することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1で得られた多孔質粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

第2図は、比較例1で得られた多孔質粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

#### 手続補正書 (方式)

平成 2年 8月 14日

特許庁長官 植 松 敏 殿

#### 1. 事件の表示

平成2年特許願第 93012号

#### 2. 発明の名称

多孔質粒子の製造方法

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
名 称 日本ペイント株式会社



#### 4. 代 理 人

住 所 〒107 東京都港区赤坂2-10-8 第一信和ビル  
氏 名 井 理 士 (7866) 律 国 際  
電話 (586) 1738～9



#### 5. 補正命令の日付 平成2年7月31日

#### 6. 補正の対象 適正な図面 (図面に代る写真: 第1図及び第2図)

#### 7. 補正の内容 別紙のとおり(内容に変更なし)/



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**